 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über eine neue Methode zur Bestimmung der Grösse der Moleküle.

Von Prof. **Franz Exner.**

I.

Es ist bekannt, dass die Kraft, mit welcher zwei elektrische Massen in Ruhe auf einander wirken, nicht allein von deren Quantität und Entfernung abhängt, sondern auch noch von der Natur des Mediums, das dieselben umgibt. Ist diese Kraft im leeren Raum gleich F, so wird sie, wenn der Raum mit irgend einem Dielektricum erfüllt ist, gleich $\frac{F}{K}$, wo K eine diesem Dielektricum eigenthümliche Constante bedeutet.

Es hat schon Faraday diese Veränderung in der Wirkung auf eine bestimmte Constitution des Dielektricums zurückgeführt, indem er dasselbe als aus leitenden Partikelchen bestehend annimmt, die aber von einander durch isolirende Zwischenschichten (den leeren Raum) getrennt sind. Die Induction, welche von den wirksamen Massen auf die kleinen leitenden Theilchen ausgeübt wird und in ihnen eine Neuvertheilung der Elektricität hervorruft, führt zu der besprochenen Änderung der Kraft. Auch zur Bestimmung der Grösse der Constante K, der sogenannten Dielektricitätsconstante des betreffenden isolirenden Mediums, hat Faraday zuerst den Weg gezeigt. Ladet man einen Condensator von bestimmter Gestalt bis zu einer bestimmten Potentialdifferenz der Belegungen, einmal wenn letztere nur durch den leeren Raum, das andere Mal wenn sie durch irgend einen Isolator getrennt sind, so nimmt derselbe zwei verschiedene Elektricitätsmengen auf: Q_1 und Q_2; dabei ist immer $Q_2 > Q_1$. Diese Ladungen sind den Dielektricitätsconstanten der Zwischen-

medien proportional und setzen wir die des leeren Raumes $= 1$, so wird $K = \frac{Q_2}{Q_1}$. Auf diese einfache Weise lassen sich die betreffenden Constanten für verschiedene Körper bestimmen; sie müssen nach dem Vorstehenden alle > 1 sein.

Es hat Clausius[1] den Zusammenhang zwischen der Constitution eines Isolators und dessen Dielektricitätsconstante näher erörtert und ist zu dem Resultate gekommen, dass letztere wesentlich vom Werthe der Raumerfüllung durch leitende Substanz abhängt, wobei jedoch die Voraussetzung zu Grunde liegt — und diese ist für das Folgende von Wichtigkeit — dass die leitenden Partikelchen im Isolator als kugelförmig angesehen werden können. Diese Voraussetzung als statthaft angenommen, gelangt man zu dem Ausdrucke:

$$K = \frac{1 + 2v}{1 - v}$$

wo v jenen Bruchtheil des ganzen vom Dielektricum eingenommenen Raumes bezeichnet, der durch leitende Materie occupirt ist. Obigen Ausdruck können wir auch schreiben:

$$v = \frac{K - 1}{K + 2}_2$$

Gehen wir nun zu dem speciellen Fall eines gasförmigen Dielektricums über. Für ein solches werden wir die kleinsten leitenden Partikelchen als kugelförmig ansehen können, ohne damit über den Rahmen der üblichen Annahmen hinauszugehen; die isolirenden Zwischenschichten sind hier durch den leeren Raum gebildet und die obige Grösse v gibt somit das Verhältniss des von der Substanz des Gases thatsächlich eingenommenen Raumes zu dessen scheinbaren Volumen.

---

[1] Die mechanische Behandlung der Elektricität. III. Abschnitt.

Der Bruch $\frac{K+2}{K-1}$ drückt auch, wie Boltzmann (Sitzungsber. der Wiener Akademie, Bd. 70. 1874) gezeigt hat, aus, um wie vielmal eine leitende Kugel stärker von irgend einer elektrischen Ladung angezogen wird, als eine gleichgrosse dielektrische unter gleichen Umständen, wenn K die Dielektricitätsconstante des betreffenden Isolators ist.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In seiner epochemachenden Arbeit „zur Grösse der Luftmoleküle" hat Loschmidt[1] diese Grösse v zum ersten Male dazu benützt, um aus ihr einen Schluss auf die Dimensionen der Moleküle zu ziehen; er hat ihr den Namen „Condensationscoëfficient" gegeben und bestimmte sie aus dem Volumen, welches die Gase im tropfbar flüssigen Zustande zeigen, gegenüber dem im gasförmigen Zustande ihnen zukommenden. Eine derartige Bestimmung liefert freilich für v nur einen oberen Grenzwerth, da ja auch in flüssigem Zustande der Raum keineswegs vollständig von Materie erfüllt ist, doch war dieser Umstand für die damalige erste und grundlegende Bestimmung der Grössenordnung des Moleküles nicht von Belang.

Im Vorstehenden ist nun der Weg gezeigt, diese Grösse v direct auf elektrischem Wege an jeder Substanz im gasförmigen Zustande zu bestimmen; es ist also nicht nöthig, dazu Messungen am verflüssigten Gase zu machen, auch erhält man für v nicht einen Grenzwerth, sondern dessen wirklichen Werth, insolange die kleinsten Partikelchen als Kugeln angesehen werden können.

Die Relation, welche die Grösse v mit dem Moleküldurchmesser verbindet und welche auch von Loschmidt in seiner oben erwähnten Arbeit zur Auswerthung des letzteren verwendet wurde, findet ihren Ausdruck in der folgenden von der Gastheorie gelieferten Gleichung:

$$\sigma = 6\sqrt{2}\ v\ \lambda$$

Hier bedeutet σ den Moleküldurchmesser, v den obigen Coëfficienten und λ die mittlere Weglänge. Leider sind die Werthe von λ in vielen Fällen gegenwärtig noch nicht mit der wünschenswerthen Genauigkeit bestimmt, jedenfalls dürften die aus den Diffusionsversuchen abgeleiteten mehr Vertrauen verdienen, als die den Reibungs- und Transpirationsversuchen entstammenden, welch' letztere durchwegs zu gross bestimmt zu sein scheinen.

Es sind daher im Folgenden auch der Berechnung von σ, wo es möglich ist, die aus den Diffusionsversuchen stammenden Werthe von λ zu Grunde gelegt.

---

[1] Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. 52. 1865.

Bevor ich an die Mittheilung der betreffenden Tabellen gehe, muss ich noch auf Folgendes aufmerksam machen. Es bietet zwar die experimentelle Bestimmung der Dielektricitätsconstante bei Gasen keine besonderen Schwierigkeiten dar, allein es eröffnet sich uns noch ein anderer und einfacherer Weg zur Bestimmung von v. Wie nämlich aus der Maxwell'schen Theorie des Lichtes hervorgeht, ist die Dielektricitätsconstante eines Isolators identisch mit dem Quadrate seines Brechungsexponenten n, also $K = n^2$, eine Beziehung, die, soweit sie bisher experimental verfolgt ist, im Grossen und Ganzen zutrifft. Speciell für Gase wurde sie durch die bekannten Untersuchungen Boltzmann's[1] entschieden bestätigt, desgleichen für die festen Isolatoren[2], wie Paraffin, Schwefel etc. Wenn wir zunächst bei gasförmigen Körpern stehen bleiben, so können wir also unbedingt an Stelle von K den Werth n^2 einführen, so dass unsere Formel für v übergeht in:

$$v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Der Werth der vorliegenden Methode scheint mir demnach hauptsächlich in dem Umstande zu liegen, dass zur Bestimmung von σ ausser dem bekannten λ nur noch der Brechungsexponent n erforderlich ist, eine Grösse, die für die meisten Gase schon mit grosser Genauigkeit bekannt, jedenfalls aber leicht und exact am gasförmigen Medium bestimmbar ist. Wir sind dadurch in die Lage gesetzt, die Grösse σ für alle Gase, für die λ bekannt ist, anzugeben, ohne dass wir an specielle Eigenthümlichkeiten derselben, wie z. B. leichte Verflüssigung, gebunden wären; dadurch wird aber eine wesentliche Verbreiterung des der Untersuchung zugänglichen Gebietes geschaffen.

In der folgenden Tabelle gebe ich zunächst eine kurze Zusammenstellung der Werthe von v für einige Gase, und zwar unter A, die aus der Dichtigkeit im gasförmigen und flüssigen Zustande berechneten Condensationscoëfficienten und unter B dieselben Grössen nach der Formel $v = \frac{K-1}{K+2}$ oder $v = \frac{n^2-1}{n^2+2}$. Die Werthe unter A sind von O. E. Meyer[3] berechnet.

[1] Sitzungsber. der Wiener Akademie. Bd. 69. 1874.
Sitzungsber. der Wiener Akademie. Bd. 67. 1873.

[3] Theorie der Gase. p. 226.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle I.

	A	*B*
H_2O	0·00081	0·00017
NH_3	0·00119	0·00026
H_2S	0·00168	0·00043
CO_2	0·00198	0·00031
N_2O	0·00204	0·00033
Cl_2	0·00238	0·00051
C_2N_2	0·00270	0·00056

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Condensationscoëfficienten, auf die übliche Weise bestimmt, um das 4—5fache zu gross sein können, und in demselben Masse werden dann auch die Dimensionen der Moleküle zu gross gefunden.

In der folgenden Tabelle II sind angegeben unter *A* die mittleren Weglängen λ, und zwar wo es möglich war die Zahlen, welche Stefan aus den Diffusionsversuchen von Loschmidt berechnete, sonst die Zahlen, welche O. E. Meyer[1] als Resultate der Transpirationsversuche Graham's angibt; unter *B* die Werthe von v, und zwar für jene Gase, für welche K von Boltzmann[2] bestimmt wurde, nach der Formel $v = \frac{K-1}{K+2}$ für die übrigen nach $v = \frac{n^2-1}{n^2+2}$, wobei für n die Werthe von Dulong[3] für 0° und 760 Mm. Druck zu Grunde gelegt wurden. Colonne *C* enthält die daraus berechneten Moleküldurchmesser σ. Zur Vergleichung sind noch für jene Gase, bei welchen σ aus λ (Diffusion) berechnet wurde, unter *D* die Werthe von σ aus λ (Reibung) beigesetzt.

---

[1] Theorie der Gase. p. 142.

[2] L. c.

[3] Ann. d. Ch. et Ph. XXXI.

Tabelle II.

Gas	*A* λ aus Diffusion $=10^{-7}$ mal	*B* $v=\frac{K-1}{K+2}$ $=10^{-5}$ mal	*C* σ in Cm. $=10^{-9}$ mal	*D* σ in Cm. $=10^{-9}$ mal
Luft	71	17	10	14
CO_2	50	31	13	17
H_2	139	8·7	10	14
CO	65	23	13	19
N_2O	42	33	12	19
	λ aus Reibung			
CH_4	83	31	21	
C_2H_4	56	44	21	
		$v=\frac{n^2-1}{n^2+2}$		
NH_3	71	26	16	
H_2O	63	17	9	
N_2	97	20	17	
NO	94	20	16	
O_2	104	18	16	
H_2S	60	43	22	
HCl	70	30	18	
C_2N_2	40	56	19	
SO_2	46	44	17	
Cl_2	45	51	19	

Auffallend ist bei Durchsicht dieser Tabelle, dass die Werthe von σ nicht sehr verschieden sind, so dass für alle betrachteten Gase ziemlich die gleiche Molekülargrösse resultirt; eine Ausnahme scheint nur Wasserdampf zu machen, doch ist dabei zu bemerken, dass die Zahl für λ_{H_2O} in vorstehender Tabelle

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die einzige ist, die — von den aus Reibungsversuchen gewonnenen — nicht von Graham stammt, sondern von Kundt und Warburg,[1] also mit den übrigen eigentlich nicht vergleichbar ist.[2] Guglielmo[3] findet aus Diffusionsversuchen für dieselbe Grösse statt $63 \cdot 10^{-7}$ die Zahl $89 \cdot 10^{-7}$, woraus sich für σ der Werth $13 \cdot 10^{-7}$ ergeben würde.

Im Allgemeinen sind die Abweichungen in der Bestimmung der λ ziemlich bedeutende, je nachdem dieselben aus Diffusions- oder Reibungsversuchen hergeleitet sind; damit variirt auch der Werth von σ. Da jetzt allgemein die Bestimmungen der mittleren Weglängen aus den Diffusionsversuchen als die zuverlässigeren betrachtet werden, so müssen wir auch für die σ die kleineren Werthe als die wahrscheinlicheren bezeichnen.

Es ist von Interesse die in Tabelle II für die σ gegebenen Werthe mit den bisher bekannten Bestimmungen zu vergleichen; leider basiren alle angewendeten Methoden auf particulären Eigenschaften der Körper, so dass nach jeder derselben meist nur wenige, oft nur einzelne Substanzen untersucht werden konnten. Soweit mir derartige Bestimmungen bekannt sind — abgesehen von den älteren Methoden, die nur sehr hoch gelegene Grenzwerthe liefern — theile ich dieselben in der folgenden Tabelle mit den hier gewonnenen zusammengestellt mit. Die Einheit ist überall das Centimeter.

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 155.

[2] Herr Hofrath Stefan hatte die Güte mir mitzutheilen, dass aus einer neuerlichen Berechnung von Diffusionsversuchen seinerseits für λH_2O der Werth $62 \cdot 10^{-7}$ sich ergibt; der in der Tabelle aufgeführte Werth $9 \cdot 10^{-9}$ für σ würde also einem λ (Diffusion) entsprechen und sich den übrigen aus Diffusionsversuchen abgeleiteten σ anschliessen.

[3] Atti della R. Acc. Tor. XVIII. (1882) und Rep. d. Ph. XIX. p. 568.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle III.

Substanz	Faraday[1]	Loschmidt[2]	O. E. Meyer[3]	W. Thomson[4]	O. E. Meyer[5]	V. d. Waals[6]	Rühlmann[7]	Hodges[8]	Exner
Au	$\sigma < 2 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—	—	—
Luft	—	$67 \cdot 10^{-9}$	—	—	$42 \cdot 10^{-9}$	$30 \cdot 10^{-9}$	—	—	$10 \cdot 10^{-9}$
H_2O	—	—	$44 \cdot 10^{-9}$	$> 10^{-8}$	—	—	—	10^{-8}	$9 \cdot 10^{-9}$
NH_3	—	—	$45 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—		$16 \cdot 10^{-9}$
H_2S	—	—	$89 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—	$22 \cdot 10^{-9}$
CO_2	—	—	$114 \cdot 10^{-9}$	—	$6 \cdot 10^{-9}$	$18 \cdot 10^{-9}$	$16 \cdot 10^{-9}$	—	$13 \cdot 10^{-9}$
N_2O	—	—	$118 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—	$12 \cdot 10^{-9}$
C_2N_2	—	—	$96 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—	$19 \cdot 10^{-9}$
SO_2	—	—	$80 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—	$17 \cdot 10^{-9}$
Cl_2	—	—	$96 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	—	$19 \cdot 10^{-9}$
Zn_1Cu	—	—	—	$> 10^{-9}$	—	—	—	—	—
N_2	—	—	—	—	$26 \cdot 10^{-9}$	—	$34 \cdot 10^{-9}$	—	$17 \cdot 10^{-9}$
H_2	—	—	—	—	$66 \cdot 10^{-9}$	$14 \cdot 10^{-9}$	$41 \cdot 10^{-9}$	—	$10 \cdot 10^{-9}$

[1] Pogg. Ann. Bd. 101. 1857.

[2] Sitzungsber. der Wiener Akademie. Bd. 52. 1865.

[3] Theorie der Gase. Nach Loschmidt's Methode aus den Condensationscoëfficienten berechnet.

[4] Vortrag in d. R. Inst. of Gr. Br. 1883. Und Rep. d. Ph. Bd. 21. p. 182.

[5] Theorie der Gase. Aus den Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze berechnet.

[6] Aus der Veränderlichkeit der Ausdehnungscoëfficienten berechnet.

[7] Handbuch d. mech. Wärmetheorie II; aus den Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze berechnet.

[8] Sill J. XVIII. p. 135. Aus der Verdampfungswärme berechnet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nach dieser Zusammenstellung kann es kaum mehr zweifelhaft sein, dass man gegenwärtig im Stande ist, die Grössenordnung der Moleküldurchmesser anzugeben; dieselbe wäre in Centimetern gleich 10^{-8}.

Aus den in Tabelle II unter *B* mitgetheilten Zahlen für die Raumerfüllung v in Gasen lassen sich auch die entsprechenden Verhältnisszahlen für die einzelnen Atome der Constituenten ableiten. Um die Zahlen möglichst zu vervollständigen, habe ich noch die Grösse v für Schwefel-, Phosphor- und Quecksilberdampf nach den Berechnungsexponenten-Bestimmungen von Le Roux[1] berechnet. Es ergibt sich

Tabelle IV.

Substanz		$v=\frac{n^2-1}{n^2+2}$
S_4	1·00163	0·00108
P_4	1·00136	0·00091
Hg	1·00056	0·00037

Zieht man diese Substanzen bei, so erhält man für die relative Raumerfüllung φ durch die Atome folgende Zahlen:

Tabelle V.

Substanz	φ	Loschmidt
H	4·4	3·5
N	10	12
O	9	11
Cl	25	22·8
S	27	26
P	23	—
Hg	37	
C	14	14
(aus CO—O)		

[1] Ann. de Ch. et Ph. (3) LXI.

Diese der Beobachtung direct entnommenen Zahlen stimmen gut mit den von Loschmidt nach dem Vorgange Kopp's seinerzeit aufgestellten und in der beigesetzten Columne angeführten.

Man kann nun die Werthe von v für die übrigen in Tabelle II aufgezählten Gase aus den vorstehenden Zahlen für die Constituenten berechnen und kommt so, wie die folgende Tabelle zeigt, zu einer guten Übereinstimmung mit den direct beobachteten Werthen.

Tabelle VI.

Substanz	v. beobachtet	v. berechnet
Luft	0·00017	0·00019
CO_2	31	32
N_2O	33	34
CH_4	31	32
C_2H_4	44	45
NH_3	26	23
H_2O	17	18
NO	20	19
H_2S	43	36
HCl	30	29
C_2N_2	56	48
SO_2	44	45

Bedeutende Differenzen ergeben sich nur bei H_2S und C_2N_2; ob dieselben auf Beobachtungsfehler bei Bestimmung der Brechungsexponenten zurückzuführen sind, oder ob sie der Wirklichkeit entsprechen, muss dahingestellt bleiben. Wäre letzteres der Fall, so wird man vielleicht im Laufe der Zeit gerade aus solchen Differenzen am ersten einen Schluss auf die Constitution der betreffenden Moleküle ziehen können.

Aus den Loschmidt'schen Zahlen in Tabelle V hat O. E. Meyer[1] die Molekularvolumina w für die übrigen Gase berechnet und ich stelle die so erhaltenen Zahlen in der folgenden Tabelle mit den beobachteten Grössen v aus Tabelle II zusammen.

Nach dem Gesetze Avogadro's sind letztere Zahlen den Molecularvolumen proportional.

[1] Theorie der Gase. p. 220.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle VII.

Substanz	$v.10^{-5}$	
Luft	17	23
CO_2	31	35
H_2	8·7	7
CO	23	25
N_2O	33	35
CH_4	31	28
C_2H_4	44	42
NH_3	26	22·5
H_2O	17	18
N_2	20	24
NO	20	23
O_2	18	21
H_2S	43	33
HCl	30	26·3
C_2N_2	56	56
SO_2	44	48
Cl_2	51	45·6

Die Übereinstimmung der beiden Reihen muss im Ganzen als um so befriedigender bezeichnet werden, als die Werthe von v, jedes für sich ganz unabhängig von den übrigen das Resultat einer Beobachtung ist; auch hier zeigt sich bei H_2S wieder die grösste Differenz, so dass der Gedanke naheliegt, dass der Brechungsexponent desselben mit einem Fehler behaftet ist.

II.

Es ist auffallend, dass die Dielektricitätsconstanten isolirender Körper und damit auch deren Brechungsexponenten zwischen verhältnissmässig engen Grenzen eingeschlossen sind. Die untere Grenze bildet die Einheit und Werthe über 2 für Brechungsexponenten oder über 4 für Dielektricitätsconstanten gehören

schon zu den Seltenheiten; dann aber erfolgt plötzlich ein Sprung, die Dielektricitätsconstante wird unendlich gross und der Brechungsexponent nimmt unbestimmbare Werthe an, wir stehen an der Grenze zwischen Isolatoren und Leitern. Wenn wir an dem Zusammenhange zwischen Raumerfüllung und Dielektricitätsconstante festhalten, so gibt es, glaube ich, nur eine einzige physikalische Deutung für diesen plötzlichen Sprung, obgleich es dahingestellt bleiben muss, ob dieselbe auch vom Standpunkte des Chemikers aus acceptabel erscheint.

Die Eingangs erwähnte Relation zwischen Raumerfüllung und Dielektricitätsconstante hat nur Giltigkeit, so lange man die kleinen leitenden Partikelchen als von einander isolirt und als kugelförmig betrachten darf; diese Bedingung ist aber wahrscheinlich nur in den seltensten Fällen, wenn überhaupt je erfüllt. Es fragt sich nur, wie weit eine Abweichung von der Kugelform für die vorstehenden Betrachtungen von Belang sein kann. Da wir über die Form der kleinsten Theilchen gar nichts wissen, so hat eine speciellere Erörterung dieser Frage vorläufig noch kein Interesse, doch lässt sich nach den Inductionserscheinungen im Allgemeinen jedenfalls voraussagen, dass der Einfluss der Form kein wesentlicher sein wird, so lange dieselbe nicht zu sehr von der Kugelgestalt abweicht. Hätte man es also z. B. mit Würfeln, Oktaëdern, Tetraëdern u. dgl. zu thun, so würde der Einfluss vielleicht noch kaum oder gar nicht bemerkbar sein; anders aber, wenn in der Grundform eine Dimension besonders vorherrscht, wie z. B. bei nadelförmigen Prismen u. dgl. Hier müsste der Fehler ein sehr bedeutender sein, denn die Grösse der Induction richtet sich nach der grössten Dimension des Körperchens, und ein solches Prisma in die Richtung der Kraftlinie gebracht, würde fast so wirken wie eine Vollkugel, deren Durchmesser gleich der Längsausdehnung des Prisma ist.

Die aus unserer Formel berechnete Grösse v würde dann viel zu gross gefunden und man kann allgemein sagen, dass die berechnete Raumerfüllung immer eine obere Grenze ist, denn sie gibt eigentlich das Volumen der Kugel, die das Partikelchen einhüllt, respective die Summe aller dieser Elementarkugeln. Dieser Umstand ist für die weiteren Folgerungen noch von Wichtigkeit.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Was nun den Unterschied zwischen Isolatoren und Leitern, respective den plötzlichen Sprung der Dielektricitätsconstante in's Unendliche anlangt, so wäre darüber Folgendes zu bemerken. Wir gelangen nach dem Vorgange Faraday's zu einer ganz befriedigenden Erklärung des Verhaltens der Isolatoren, wenn wir annehmen, dass deren kleinste Theilchen so gut aus leitender Materie bestehen, wie die der Metalle, dass dieselben aber durch den leeren Raum von einander isolirt seien, und wenn wir weiter annehmen, dass dieselben angenähert die Kugelgestalt haben und dass sie angenähert gleichmässig im Raume vertheilt sind. Denken wir uns aber nun die letztere Bedingung nicht erfüllt, denken wir uns z. B. die Moleküle kettenförmig aneinandergereiht, durch grössere oder geringere Strecken, oder zu einem Raumgitter vereinigt, so muss eine solche Anordnung der Materie in elektrischer Beziehung wesentlich anders wirken. Die Induction durch einen derartig von einem Gitter occupirten Raum hindurch geht bekanntlich gerade so vor sich, als wäre der Raum vollständig mit leitender Substanz erfüllt, d. h. die Dielektricitätsconstante desselben wird unendlich gross. Zur Erzielung dieser Wirkung ist aber die Annahme gar nicht einmal nothwendig, dass das Gitter durchaus leitend sei, es genügt, wenn die einzelnen leitenden Theile desselben nach einer Richtung ausserordentlich nahe aneinander zu liegen kommen, jedenfalls viel näher als bei gleichförmiger Vertheilung im Raume, wie bei den Isolatoren. Eine derartige Anordnung der Materie würde also das dielektrische Verhalten der Leiter erklären. Das Criterium des Metalles wäre demnach nicht an die Substanz des Atoms, auch nicht an den Charakter des Moleküls gebunden, sondern an den Charakter der Molekülverkettung zur sichtbaren Materie. Diese Ansicht kann selbstverständlich nicht darauf Anspruch machen, als der wirkliche Ausdruck der Thatsachen zu gelten, sie scheint mir nur eine Möglichkeit zu bieten, über diesen schwierigen Punkt hinwegzukommen und es bleibt immer fraglich, ob sie auch in anderer Hinsicht, namentlich in chemischer, befriedigt.

Wenn wir bei gasförmigen Medien, also bei den besten Isolatoren stehen bleiben, so werden wir unsere Formel für die Raumerfüllung v insolange richtig anwenden können, als die

Formen der kleinsten Theilchen nicht zu sehr von der Kugelgestalt abweichen. Aus der Grösse v ergibt sich aber eine sehr wichtige und so viel ich weiss, bisher nicht beachtete Constante, nämlich das wahre specifische Gewicht der Substanzen, denn v drückt denjenigen Bruchtheil eines Cubikcentimeters aus, der von der Materie des Gases wirklich occupirt ist, also das thatsächliche Volumen desselben, durch dessen Division in die Dichte oder in das gewöhnliche specifische Gewicht wie eben das wahre specifische Gewicht erhalten.

In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Werthe für die untersuchten Gase zusammengestellt, indem für v die Werthe aus Tabelle II entnommen sind; die specifischen Gewichte der Gase sind in Grammen pro Cubikcentimeter angegeben und die wahren specifischen Gewichte auf $H_2O = 1$ bezogen, drücken also gleichfalls in Grammen das Gewicht der Substanz pro Cubikcentimeter aus.

Tabelle VIII.

	Substanz	Gewicht in Gm. pro 1 Ccm. $= 10^{-5}$mal	$v = 10^{-5}$mal	Wahres spec. Gewicht $H_2O = 1$	Wahres spec. Gewicht berechnet
A.	H_2	8·9	8·7	1·02	—
B.	CH_4	72	31	2·32	2·26
	C_2H_4	126	44	2·86	2·74
	NH_3	76	26	2·92	3·28
	SH_2	152	43	3·54	4·25
	OH_2	80	17	4·71	4·50
	ClH	162	30	5·40	5·47
C.	Luft	129	17	7·58	—
	CO	125	23	5·44	—
	CO_2	197	31	6·36	6·12
	NO	134	20	6·70	7·05
	N_2O	196	33	6·00	6·78
	Cl_2	319	51	6·26	—
	S_4	575	108	5·32	—
	P_4	561	91	6·16	—
	N_2	126	20	6·30	—
	O_2	142	18	7·89	—
	C_2N_2	233	56	4·16	4·86
	SO_2	290	44	6·59	6·35
D.	Hg	900	37	24·32	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In dieser Tabelle gibt die vorletzte Columne die wahren specifischen Gewichte der untersuchten Substanzen an; dieselben zerfallen augenscheinlich in vier Gruppen, deren erste (*A*) durch den Wasserstoff gebildet wird. Dieser hat von allen Körpern das geringste wahre specifische Gewicht; es wiegt ein Cubikcentimeter, ganz mit Wasserstoffsubstanz erfüllt, fast genau 1 Grm., also soviel wie das gleiche Volumen Wassers.

Die zweite Gruppe (*B*) enthält die Verbindungen des Wasserstoffes und man bemerkt, dass letzterer sein geringes specifisches Gewicht in dieselben überträgt, denn ihre Dichte ist um so geringer, je beträchtlicher ihr Gehalt an Wasserstoff ist. Die dritte Gruppe (*C*) wird gebildet durch C, S_4, P_4, Cl_2, N_2, O_2 und deren Verbindungen mit einander; sie zeigt eine auffallende Constanz der specifischen Gewichte, die um den ungefähren Mittelwerth = 6 schwanken.

Die vierte Gruppe (*D*) endlich enthält nur Quecksilber mit dem hohen Werthe 24·32; da das gewöhnliche specifische Gewicht desselben gleich 13·6 ist, so geht daraus hervor, dass das scheinbare Volumen des Quecksilbers unter gewöhnlichen Umständen schon etwas mehr als bis zur Hälfte von Materie occupirt ist, was eine viel dichtere Raumerfüllung bedeutet als bei anderen Substanzen beobachtet werden kann, wo dieselbe meist zwischen den Werthen $\frac{1}{8} - \frac{1}{3}$ bei festen Körpern und zwischen $\frac{1}{11} - \frac{1}{6}$ bei Flüssigkeiten schwankt. Es wäre wohl denkbar, dass die besonderen physikalischen Eigenschaften des flüssigen Quecksilbers zum Theil wenigstens in dieser dichten Raumerfüllung ihren Grund hätten. Es erscheint sehr wünschenswerth, auch von den übrigen Grundstoffen die wahren specifischen Gewichte zu kennen, was sich durch eine Bestimmung der Brechungsexponenten und Dichte ihrer Dämpfe erzielen liesse. Ich beabsichtige, eine derartige Untersuchung auszuführen, und hoffe, dass sich daraus weitere Schlüsse über die Gruppirung der Grundstoffe werden ziehen lassen. Auf einen Umstand möchte ich hier noch aufmerksam machen: es ist schon vielfach von der Einheit der Materie gesprochen worden, also von der Identität der sogenannten Grundstoffe der Substanz nach, und man hat es stets als ein grosses Hinderniss bei Verfolgung dieser Ansicht empfunden,

dass die specifischen Gewichte der Körper so sehr verschieden sind, denn dieselben variiren von 0·000088 bei Wasserstoff bis ungefähr 21 bei Platin, d. h. um mehr als das 200.000fache, oder um mehr als das 130.000fache zwischen Wasserstoff Quecksilber. Geht man aber auf die wahren specifischen Gewichte zurück, so erscheint dieses Multiplum schon auf den Werth 24 reducirt und würde sich in Bezug auf Wasserstoff und Platin ungefähr auf 45 belaufen; denn so gross wäre das wahre specifische Gewicht des Platins, wenn wir dessen Brechungsexponenten gleich 1·9 setzen[1] und unter der allerdings sehr fraglichen Voraussetzung, dass man unsere Betrachtungsweise auch noch auf Metalle anwenden darf. Der Bestimmung des wahren specifischen Gewichtes durch die Raumerfüllung v liegt aber noch die Voraussetzung zu Grunde, dass die den Raum erfüllenden Partikelchen kugelförmig seien. Wie wir sahen, wird der Fehler in der Bestimmung von v um so beträchtlicher, je mehr dieselben von der Kugelgestalt abweichen und zwar wird dann v immer zu gross und somit das wahre specifische Gewicht zu klein gefunden. Nehmen wir aber — die Einheit der Materie vorausgesetzt — das constituirende Wasserstoffatom nicht als kugelförmig an, sondern als prismatisch von etwa drei- bis vierfacher Höhe des Durchmessers und setzen voraus, dass die Atome der übrigen Substanzen sich als Conglomerate von solchen Prismen mehr und mehr der Kugelform nähern, so erklären sich leicht die noch vorhandenen Unterschiede der beobachteten wahren specifischen Gewichte.[2] Da wir aus mechanischen Gründen gezwungen sind, die letzten Constituenten als kugelförmig anzusehen, so müssten wir noch die weitere Annahme hinzufügen, dass das Wasserstoffatom aus zahlreichen kugelförmigen Theilchen — sagen wir dem Äther — gebildet wäre. Der Vortheil der hier dargelegten Ansicht liegt darin, dass wir zur Erklärung der Differenzen in

---

[1] Nach Quincke.

[2] Es ist nicht nöthig, gerade den Wasserstoff als ursprünglichen Constituenten zu betrachten, man könnte auch von jedem anderen Körper ausgehen, indem die grösseren oder geringeren specifischen Gewichte sich durch eine mehr oder minder günstige Raumerfüllung erklären; so lange jedoch das Atomvolumen des Wasserstoffes das kleinste unter den bekannten bleibt, wird man auch am passendsten von diesem ausgehen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

den specifischen Gewichten nicht genöthigt sind, auf eine Verdichtung der Urmaterie zurückzugreifen, sondern dass wir lediglich durch die Annahme einer geänderten Anordnung der constituirenden Partikelchen den Thatsachen gerecht werden. Auch würde dadurch vielleicht das Auftreten zahlreicher Spectrallinien in den Spectren selbst einatomiger Gase, wie des Quecksilbers, dem Verständnisse näher gerückt werden.

Aus den in Tabelle VIII mitgetheilten wahren specifischen Gewichten kann man dieselben für die einzelnen Constituenten entnehmen, und zwar für H_2, S_4, P_4, Cl_2, N_2, O_2 und Hg direct und für *C* aus einer der Verbindungen, zum Beispiel aus CO. In der folgenden Tabelle sind diese Werthe mit den Zahlen φ der Tabelle V, welche die relativen Volumina der Atome angeben, zusammengestellt.

Tabelle IX.

Substanz			Wahres spec. Gewicht $H_2O = 1$
A.	H	4·4	1·02
C.	(aus CO) C	14	3·84
	(aus Diamant) C	—	5·58
	S	27	5·52
	P	23	6·16
	Cl	25	6·26
	N	10	6·30
	O	9	7·89
D.	Hg	37	24·32

Kohlenstoff zeigt, aus gasförmigen Verbindungen berechnet, ein viel niedrigeres specifisches Gewicht, wie als Diamant; letzterer mit der Dichte 3·50 und dem Brechungsexponenten $n = 2 \cdot 46$ liefert für das wahre specifische Gewicht den Werth 5·58, wodurch auch der Kohlenstoff sich der Gruppe *C* anreiht. Es scheint also die Raumerfüllung durch Kohlenstoff sich im

Diamanten mehr der Kugelform zu nähern, als in den gasförmigen Verbindungen.

Aus den Werthen der vorstehenden Tabelle lassen sich die wahren specifischen Gewichte der Verbindungen berechnen und mit den der directen Beobachtung entnommenen vergleichen; die Berechnung muss natürlich unter Rücksichtnahme auf die Atomvolumina auf folgende Weise geschehen: bezeichnen $n_1 n_2$ . . die Anzahl der Atome einer Substanz im Molekül, dessen wahres specifisches Gewicht S berechnet werden soll und $\varphi_1 \varphi_2$. die Atomvolumina, sowie s_1 s_2 die wahren specifischen Gewichte der Constituenten, so ist $S = \frac{n_1\varphi_1 s_1 + n_2\varphi_2 s_2 + \ldots}{n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 + .}$. Auf diese Art wurden die in Tabelle VIII, letzte Colonne unter „berechnet“ aufgeführten Zahlen für die wahren specifischen Gewichte der Verbindungen gewonnen.

Auch hier zeigt H_2S wieder eine grössere Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung, als alle anderen Wasserstoffverbindungen, was die früher gelegentlich der Tabellen VI und VII ausgesprochene Vermuthung bestärkt, dass für H_2S der Werth v zu gross und somit das wahre specifische Gewicht zu klein ermittelt ist. Ausserdem zeigen noch die Verbindungen des Stickstoffs beträchtliche Differenzen, und zwar durchgehends in dem Sinne, dass die aus den Constanten der Verbindungen entnommenen Werthe kleiner sind, als die aus den Constituenten abgeleiteten; es ist bei diesen Verbindungen also die Raumerfüllung eine ungünstigere, d. h. weniger der Kugelform sich anschliessende als bei den Constituenten.

Es ist nicht ohne Interesse, die wahren specifischen Gewichte der Substanzen, wie sie sich aus dem Vorangegangenen ergeben, mit den Dichten der verflüssigten Gase zu vergleichen, weil sich daraus ein Masstab für die Raumerfüllung in letzteren ergibt; ich stelle die Zahlen, so weit ich solche auffinden konnte, in der folgenden Tabelle zusammen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle X.

Substanz	Wahres spec. Gewicht $H_2O = 1$	Specifisches Gewicht in flüss. Zustande
H_2	1·02	0·6—0·88[1]
O_2	7·89	0·9[2]
Cl_2	6·26	1·33[3]
H_2O	4·71	1·00
SO_2	6·59	1·36[4]
C_2N_2	4·16	0·87[3]
N_2O	6·00	0·87[4]
CO_2	6·36	0 86[4]
Fest	—	1·94[5]
HCl	5·40	0·85[6]
NH_3	2·92	0·62[4]
C_2H_4	2·86	0·36[7]
H_2S	3·54	0·91[7]

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, dass bei den verflüssigten Gasen stets noch ein beträchtlicher Theil des scheinbaren Volumens, drei Viertel bis acht Neuntel desselben, von Materie frei ist, selbst die feste Kohlensäure füllt in gepresstem Zustande nur ein Drittel des von ihr eingenommenen Raumes wirklich aus. Die relativ grösste Verdichtung zeigt, nach den allerdings sehr schwankenden Angaben Graham's, der Wasserstoff im Zustande der Occlusion im Palladium; die angegebenen Werthe als richtig vorausgesetzt, würde derselbe den occupirten Raum bis zu zwei Drittel wirklich erfüllen.

---

[1] Graham, aus Verdichtung im Palladium.
[2] Pictet und Cailletet.
[3] Faraday.
[4] Andreef.
[5] Landolt.
[6] Ansdell.
[7] Bleekrode.

Wir haben im Vorhergehenden die wahren specifischen Gewichte der Körper aus den physikalischen Eigenschaften der gasförmigen Verbindungen derselben abgeleitet, wir können dasselbe auch in Bezug auf die verflüssigten Gase thun, insoweit uns deren Dichten und Brechungsexponenten bekannt sind. Aus den letzteren finden wir auf bekannte Weise die Raumerfüllung v und aus dieser und der Dichte das wahre specifische Gewicht. In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Werthe zusammengestellt, indem ich die Brechungsexponenten der verflüssigten Gase einer später noch zu erwähnenden Arbeit von Bleekrode[1] entnehme.

Tabelle XI.

Substanz	Dichte	n	Wahres spec. Gewicht Gas	Wahres spec. Gewicht Flüssigkeit
SO_2	1·359	1·351	6·59	6·54
C_2N_2	0·866	1·327	4·16	4·27
N_2O	0·870	1·204	6·00	6·66
CO_2	0·863	1·196	6·36	6·89
HCl	0·854	1·257	5·40	5·26
Cl_2	1·330	1·367	6·26	5·92
NH_3	0·616	1·325	2·92	3·06
C_2H_4	0·361	1·180	2·86	3·11
H_2S	0·910	1·390	3·54	3·82
H_2O	1·000	1·329	4·71	4·90

Es zeigt sich im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen den Werthen, die aus dem gasförmigen und jenen, die aus dem flüssigen Zustande abgeleitet wurden, in den meisten Fällen sind letztere etwas grösser, d. h. es ist die Raumerfüllung im Moleküle im flüssigen Zustand eine etwas vollständigere. Übrigens können die Zahlen auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen, da die Brechungsexponenten der verschiedenen

[1] J. de Ph. (2) IV. März 1885.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Flüssigkeiten nicht alle für dieselbe Lichtart angegeben sind, keiner aber für Strahlen von sehr grosser Wellenlänge, wie es eigentlich die Berechnung erfordern würde; um so mehr wird man zugeben müssen, dass die Voraussetzungen, unter denen die Zahlen abgeleitet wurden, nicht allzu hypothetischer Natur sind.

Da man, wie eben angedeutet wurde, auch aus den physikalischen Constanten der Flüssigkeiten, deren wahres specifisches Gewicht bestimmen kann, so ist es naheliegend, diess wenigstens für einige besonders bemerkenswerthe Repräsentanten der Kohlenwasserstoffe zu thun, für welche ja durchwegs die Grössen n und d genau ermittelt sind; man kann die so an den Flüssigkeiten erhaltenen Werthe dann mit jenen vergleichen, die nach der Constitutionsformel aus dem Atomvolumen und dem wahren specifischen Gewichte der Constituenten berechnet werden. Als Beispiel mögen hier die beiden ausgezeichneten Isolatoren Benzol und Terpentinöl dienen.

	Benzol		Terpentinöl
	Formel.	. C_6H_6	
	n	. 1·490	
	d	. 0·885	
W. sp. G.	aus n, d,	. 3·1	
	aus Formel	. 3·2	
		Formel.	$C_{10}H_{16}$
		n	1·466
		d	0·887
		W. sp. G. aus n, d,	3·2
		W. sp. G. aus Formel.	3·0

Es scheint also bei diesen Körpern die Raumerfüllung im Moleküle keine wesentlich günstigere oder ungünstigere zu sein, als bei den Constituenten.

Ein besonderes Interesse dürfte vielleicht die Untersuchung isomerer Reihen bieten, weil man hier erwarten darf, durch Unterschiede im wahren specifischen Gewichte auf das Vorhandensein von Unterschieden in der Raumerfüllung, d. h. auf eine verschiedene Anordnung im Molekül geführt zu werden. Ich theile im Folgenden als Beispiel eine solche Reihe mit.

Tabelle XII.

Substanz	Formel		d[1]	Wahres specifisches Gewicht berechnet	
				ausFormel	aus n, d
Aceton	C_3H_6O	1·357	0·792	3·36	3·65
Allylalkohol		1·410	0·854		3·45
Propylaldehyd		1·361	0·807		3·63
Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	1·396	0·880		3·62
Iso-Capronsäure		1·412	0·924		3·69
Methylvalerat		1·393	0·879		3·67

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass bei vorstehenden Körpern die Raumerfüllung durchwegs eine bessere ist als in den Constituenten, denn das beobachtete wahre specifische Gewicht ist grösser als das berechnete; ersteres ist auffallend gleich bei fünf Substanzen der Reihe, nur Allylalkohol zeigt einen beträchtlich niedrigeren Werth, woraus man schliessen kann, dass die räumliche Anordnung der Masse im Molekül bei ihm mehr von der Kugelform abweicht als bei den übrigen, wenngleich noch immer weniger als bei den Constituenten.

Um schliesslich noch für eine aus vier Constituenten bestehende Verbindung ein Beispiel anzuführen, erwähne ich den gleichfalls in Landoldt's Tabellen aufgeführten Trichloressigester $C_4H_5Cl_3O_2$; für diesen ist $n = 1·448$ und $d = 1·383$, woraus sich das wahre specifische Gewicht gleich $5·16$ ergibt, während die Berechnung nach der Constitutionsformel den Werth $4·96$ liefert. Hier ist also wieder die Raumerfüllung in der Verbindung eine etwas dichtere als in den Bestandtheilen.

Die im Vorangegangenen mitgetheilten Tabellen sollen selbstverständlich nur als Beispiele für die hier eingeschlagene Methode zur Bestimmung der wahren specifischen Gewichte gelten.

Da diese Methode keine anderen Bestimmungen als die der Brechungsexponenten und der Dichten voraussetzt, so ist zu

[1] Nach Landoldt's Tabellen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

erwarten, dass das Gebiet, auf welches sie sich anwenden lässt, ein sehr ausgedehntes sei, und nur wenn letztere Bedingung erfüllt ist, wird man hoffen dürfen, einen Blick in die Molecularconstitution der Materie werfen zu können.

Was bisherige Versuche zur Bestimmung des wahren specifischen Gewichtes anlangt, so ist mir nur der Weg bekannt, den Maxwell angezeigt hat, nämlich die Berechnung des von der Materie eines Gases wirklich occupirten Raumes aus dem Moleculardurchmesser und der Anzahl der Moleküle in der Volumseinheit. Letztere ergibt sich aus dem Querschnitte eines Moleküls und aus der Querschnittssumme, für welche Grösse die Kinetische Gastheorie einen Ausdruck liefert. Auf diesem Wege wurde das wahre specifische Gewicht für Luft ungefähr $= 7$ gefunden ($H_2O = 1$), was mit unserem Werthe $7 \cdot 58$ in genügender Übereinstimmung steht.

Da Maxwell's Methode die Kenntniss der Moleculargrösse voraussetzt, so ist dieselbe nur auf gasförmige Medien anwendbar; auch basiren ihre Resultate auf einer genauen Bestimmung der mittleren Weglänge.

III.

Die Grösse v, die durch den Ausdruck $\frac{K-1}{K+2}$ oder $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ charakterisirt ist, drückt das Verhältniss des von einer bestimmten Menge eines Körpers wirklich occupirten Raumes zu deren scheinbaren Volumen aus. Wird der Körper comprimirt, z. B. bis seine Dichte d den doppelten Werth erreicht hat, so ist klar, dass auch die Raumerfüllung v auf das Doppelte gestiegen ist; beide Grössen gehen einander proportional, aus welcher Ursache auch immer eine derartige Compression oder Dilatation resultire.

Es folgt somit die Gleichung

$$\frac{K-1}{K+2}\ \frac{1}{d} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d} = \text{Constante}.$$

Was eine solche Relation zwischen dem Brechungsexponenten und der Dichte anlangt, so ist bekannt, dass dieselben schon seit Newton's Zeiten gesucht und in den verschiedensten Formen gefunden wurde.

Newton selbst setzt (vom Standpunkte der Imanationstheorie ausgehend) $\frac{n^2-1}{d}$ = Constante und nennt diese Grösse das specifische Brechungsvermögen der betreffenden Substanz. Es hat sich der Ausdruck in dieser Form sehr lange erhalten, weil er für Gase durch die Untersuchungen von Biot und Arago[1] sowie von Dulong[2] experimentell vollkommen bestätigt wurde. Doch lässt sich leicht zeigen, dass der Newton'sche Ausdruck, in seiner Anwendung auf Gase, nur ein specieller Fall der vorstehenden allgemeinen Formel ist. Für Gase ist nämlich der Brechungsexponent stets eine nur wenig von der Einheit abweichende Grösse, für n^2+2 kann man daher für alle Gase mit grosser Annäherung die Zahl 3 setzen. Die allgemeine Formel übergeht somit in $\frac{1}{3}\,\frac{n^2-1}{d}$ = Constante oder $\frac{n^2-1}{d}$ = Constante wie bei Newton.

Versucht man die Formel Newton's auch auf flüssige oder feste Körper anzuwenden, so stösst man sofort auf Widersprüche mit den Thatsachen; man hat daher versucht, auf empirischem Wege andere Relationen zwischen n und d aufzustellen, welche der Bedingung der Constanz genügen sollten. So wurde die Formel $\frac{n-1}{d}$ = Constante als eine rein empirische eingeführt und an einem sehr umfangreichen Beobachtungsmateriale auch angenähert bestätigt gefunden.[3] Für Gase trifft diese Bestätigung selbstverständlich am schärfsten zu, da wegen der geringen Abweichung der n von der Einheit die Grössen $n-1$ und n^2-1 einander proportional sind. Wie zu erwarten war, hat man sich nicht lange mit dieser ganz willkürlich aufgestellten Formel begnügt, der durchaus keine bestimmte physikalische Bedeutung zukam,

---

[1] Mem. d. Inst. VII. (1807).

[2] Ann. d. Ch. et d. Ph. XXXI.

[3] Vgl. Gladstone & Dale, Ph. Mag. XXVI. 484.
Landolt, Pogg. Ann. CXXIII.
Brühl, Ann. d. Ch. CC. 139. CCIII. 1 und 255.
Mascart, C. R. LXXVIII. 617, 679, 801.
Wüllner, Pogg. Ann. CXXXIII. 1.
Damien, C. R. XCI. 323.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sondern man war bestrebt, aus bestimmten Annahmen über die Constitution der Materien selbst Relationen zwischen n und d abzuleiten. Die ersten derartigen Bestrebungen gingen von Schrauf[1] aus, den seine Untersuchungen über die Lichtbewegung gleichfalls zur Formel Newtons $\frac{n^2-1}{d}$ = Constante allerdings nur als Näherungsformel führten.

Später erschienen zwei wichtige Arbeiten, die mir erst bei Durchsicht der hier einschlagenden Literatur bekannt wurden, von A. Lorentz[2] „über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte" und von L. Lorenz[3] „über die Refraktionsconstante". Beide Autoren kommen unabhängig von einander zu derselben Relation zwischen n und d, indem sie ihren Rechnungen die Annahme zu Grunde legen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes durch die Raumerfüllung bedingt sei; für die Raumerfüllung, also für unsere Grösse v, erhalten sie den Werth $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ d. i. denselben, der aus der Betrachtung der Dielektricitätsconstante folgt und daraus ergibt sich ihnen die Gleichung $\frac{n^2-1}{n^2+2} \quad \frac{1}{d} =$ Constante, welche am Eingange dieses Abschnittes schon aufgestellt wurde. Auch in der Gleichung von Lorenz ist für n der Werth für sehr grosse Wellenlängen zu substituiren. Da Lorenz selbst durch sehr exacte Messungen mittelst einer Interferenzmethode die volle Giltigkeit seiner Formel für gasförmige und auch flüssige Körper nachgewiesen hat, so bin ich der Mühe überhoben, hier weitere Belege für deren Richtigkeit anzuführen. Nur die Resultate der Berechnung eines festen Körpers des Steinsalzes will ich erwähnen, um auch hierfür ein Beispiel zu geben. Es ist für ClNa die Änderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur sehr genau von Stefan[4] bestimmt bis zu Temperaturen über 90°, ausserdem ist der Ausdehnungscoëfficient nach Fizeau bekannt. Man findet für die Temperaturen 20° und 90° die Dichten

[1] Physikalische Studien 1867.
Wied. Ann. IX. 641.
[3] Wied. Ann. XI. 70.
[4] Sitzungsber. der Wiener Akademie. LXIII. (1871).

$d_{20} = 2 \cdot 100$ und $d_{90} = 2 \cdot 082$, sowie die Brechungsexponenten $n_{20} = 1 \cdot 5391$ und $n_{90} = 1 \cdot 5365$. Daraus ergibt sich der Werth von $\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d}$ bei $20° = 0 \cdot 1492$ und bei $90° = 0 \cdot 1499$. Übrigens muss hervorgehoben werden, dass die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen keine derartige ist, dass sie nicht auch durch andere Formen erreicht wurde; so liefert z. B. unter zu Grundelegung derselben Zahlen für n und d bei 20° und 90° die Formel $\frac{n-1}{d}$ die Werthe $0 \cdot 2566$ und $0 \cdot 2577$, die in ebenso guter Übereinstimmung stehen.

Die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d}$ = Constante ist auch ausser von Lorenz, noch anderweitig experimentell bestätigt worden. So namentlich von Prytz,[1] von Nasini[2] und in jüngster Zeit von Bleekrode;[3] letzterer wendet dieselbe auf die condensirbaren Gase an und findet die Werthe merklich constant gleichgiltig, ob die Grössen n und d an dem Körper in gasförmigen oder im flüssigen Zustande bestimmt wurden. Die Constanz der Werthe ist in diesem Falle auch beträchtlich grösser als bei Anwendung der Formel $\frac{n-1}{d}$ = Constante.

Wenn demnach die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d}$ = Constante auch experimentell als vollkommen bestätigt gelten kann, so ist es um so bedauerlicher, wenn später wieder andere rein empirische Formeln zur Anwendung kommen, wie z. B. die von Johst.[4] Auf Grund von Messungen an Gemischen von Anilin und Alkohol stellt Johst die Formeln auf

$$\frac{\sqrt{n}-1}{d} = \text{Constante und } \frac{n-1}{n+2}\ \frac{1}{d} = \text{Constante},$$

die den bekannten Formeln nachgebildet sind. Allein, wenn jeder auf Grund einiger Beobachtungen an vereinzelten Körpern eine

---

[1] Wied. Ann. XI. 104.

[2] Rend. d. R. Acc. d. Lincei. 1885. 74.

[3] J. d. Ph. (2) IV. März 1885.

[4] Wed. Ann. XX. 47.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

empirische Formel aufstellt, nur desshalb, weil sie gerade diesen Beobachtungen sich besser anpasst, so wird man schliesslich sehr viel Mühe und Zeit umsonst vergeudet haben, denn ein wirkliches Resultat kann, wie ich glaube, doch immer nur aus der Vergleichung von Beobachtungen mit einer Formel hervorgehen, deren physikalische Bedeutung eine bekannte ist; und das ist bei der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d} =$ Constante der Fall, wo der Bruch $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ die bestimmte Bedeutung der Raumerfüllung hat. Es ist durchaus nicht zu verlangen, dass diese Formel für alle Fälle vollkommen entsprechen soll, denn die Voraussetzungen, unter denen sie abgeleitet ist, treffen gewiss in Wirklichkeit nicht immer zu, aber gerade aus diesen Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung kann man — wenn man eben weiss, was für eine physikalische Bedeutung der berechnete Werth hat — wichtige Schlüsse auf die Constitution der Körper ziehen. Dagegen lehrt uns die wenn auch noch so gute Übereinstimmung mit einer empirischen Formel, deren physikalische Deutung unbekannt ist, einfach gar nichts.

Zwei Körper haben bisher durchaus nicht den gewöhnlichen Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsexponenten ergeben, das Glas und das Wasser. Ersteres hat bekanntlich einen mit der Temperatur wachsenden Brechungsexponenten, was den Beobachtungen an allen anderen Substanzen, sowie unserer Formel widerspricht, doch ist zu bedenken, dass letztere nur für Strahlen von sehr grosser Wellenlänge gilt, und da liegen allerdings Beobachtungen vor, die diesen Widerspruch zu lösen scheinen. Es hat schon Van der Willigen[1] gefunden, dass ein Flintglasprisma zwar die gelben und blauen Strahlen bei höherer Temperatur stärker bricht, als bei niedriger, dagegen die rothen, also langwelligen, schwächer. Eine gleiche Beobachtung hat Hastings[2] gemacht, auch er findet für die rothen Strahlen bei Crownglas eine Abnahme des n mit der Temperatur, für die übrigen Strahlen dagegen eine Zunahme. Wenn diese Beobachtungen richtig wären, so würden sie das abnorme Verhalten

[1] Arch. d. Mus. Teyler I. 64.
Sill. J. (3) XV. 269.

des Glases in Übereinstimmung mit unserer Formel vollkommen erklären. Es ist aber Stefan[1] bei seinen Untersuchungen über die Refraction des Glases zu anderen Resultaten gekommen, es haben sich die erwähnten Beobachtungen, wenigstens an seinen Glassorten, nicht bestätigt; der Brechungsexponent zeigte sich auch für unendlich lange Wellen stets mit der Temperatur wachsend. Es ist also das Verhalten des Glases in dieser Beziehung noch nicht ganz aufgeklärt; jedenfalls hat man es im Glase mit einer, was die Molekularstructur anlangt, schwer definirbaren Substanz zu thun.

Der zweite Körper, der ein abnormes Verhalten zeigt, ist das Wasser; die Dichte des Wassers hat bei 4° ein Maximum, und man sollte nach unserer Formel daher bei dieser Temperatur auch ein Maximum des Brechungsexponenten erwarten. Es hat aber schon vor längerer Zeit Jamin[2] den Nachweis geliefert, dass letzterer sich von 0° an stetig mit der Temperatur ändert, auch über 4° hinaus. Dieser Widerspruch wurde von L. Lorenz in seiner schon früher erwähnten Arbeit vollständig zu Gunsten unserer Formel gelöst. Es hat nämlich Jamin die Brechungsexponenten nur für weisses Licht mittelst der Interferenzen bestimmt, Lorenz dagegen untersuchte die Dispersion bei verschiedenen Temperaturen und berechnete aus derselben den von der Dispersion befreiten Brechungsexponenten, also den für unendlich lange Wellen giltigen. Da zeigte sich denn, dass dieser in der That bei 4° ein Maximum habe und dass also auch das Wasser in seinem Verhalten gegen das Licht bei Dichteänderungen sich unserer Formel anschliesst. Diese Beobachtung Lorenz's würde ganz mit den Resultaten übereinkommen, die V. d. Willigen und Hastings an Glasprismen erhalten haben.

Es hat schon vor längerer Zeit Stefan[3] auf eine eigenthümliche Beziehung zwischen der mittleren Weglänge eines Gases und dessen Brechungsexponenten aufmerksam gemacht. Von der Ansicht ausgehend, dass die Moleküle eines Gases als Kugeln verdichteten Äthers zu betrachten seien, gelangte er zu der Vermuthung, dass die brechende Kraft eines Gases, also die Grösse

[1] Sitzungsber. der Wiener Akademie. LXIII. 1871.

[2] C. R. XLIII. (1856).
Sitzungsber. der Wiener Akademie. LXV. (1872).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$n-1$ um so kleiner sein müsse, je grösser die mittlere Weglänge λ wäre. Diese Vermuthung zeigt sich auch durchgehends bestätigt, ja für eine Reihe von Gasen, wie H_2, O_2, Luft, CO, CO_2 und N_2O, zeigt das Product $(n-1)\lambda$ sogar ziemlich constante Werthe; dieselben liegen, nach Weglassung des Factors 10^{-11}, zwischen 192 und 224. Bei anderen, namentlich leichter condensirbaren Gasen und Dämpfen liegt der Werth jedoch beträchtlich höher bis ungefähr 300, wie unter anderem aus einer diesbezüglichen Zusammenstellung von E. Wiedemann[1] hervorgeht. Dieser Zusammenhang zwischen den Grössen $n-1$ und λ lässt, wie ich glaube, noch eine präcisere Deutung zu.

Wir haben nämlich zur Bestimmung des Molekulardurchmesser σ die Gleichung:

$$\sigma = C \cdot v \cdot \lambda,$$

wo C eine Constante bedeutet und v die Raumerfüllung, also die Grösse $\frac{n^2-1}{n^2+2}$.

Für Gase ist aber allgemein $n^2+2=3$ zu setzen und $n^2-1=2(n-1)$; dadurch übergeht obige Gleichung in:

$$\sigma = C'.(n-1)\lambda,$$

wo C' abermals eine Constante bedeutet. Man sieht also, dass der Ausdruck $(n-1)\lambda$ eine Grösse bedeutet, welche dem Durchmesser des Moleküls proportional ist. Vergleicht man die in Tabelle II aufgeführten Werthe von σ in dieser Hinsicht, so wird man finden, dass dieselben, namentlich bei den schwerer condensirbaren Gasen, keine sehr grossen Differenzen aufweisen. Dieselben treten aber sehr entschieden auf beim Übergang zu den Dämpfen. Während z. B. (für aus Diffusionsversuchen berechnete λ) der Werth von σ bei $H_2=10$, Luft $=10$, $CO=13$, $CO_2=13$, $N_2O=12$ ist (multiplicirt mit 10^{-9}), wird derselbe für Ätherdampf $=19$ und für Schwefelkohlenstoffdampf $=27$.[2]

---

[1] Wied. Ann. V. 142.

[2] Ich verdanke einer gütigen Mittheilung des Herrn Hofrathes Stefan die Kenntniss der von ihm aus Diffusionsversuchen abgeleiteten λ, nämlich für Äther $23\cdot10_{-7}$ und für Schwefelkohlenstoff $23\cdot10_{-7}$.

Zum Schlusse möchte ich noch auf folgenden Umstand aufmerksam machen. In der Eingangs erwähnten Untersuchung hat Clausius gezeigt, dass die Dielektricitätsconstante in einer bestimmten Weise von der Raumerfüllung abhängig sei; andererseits hat L. Lorenz in einer gleichfalls schon citirten Arbeit nachgewiesen, dass, ganz unabhängig von jeder elektrischen Beziehung, das Quadrat des Brechungsexponenten eben dieselbe Function der Raumerfüllung ist. Die Identität zwischen der Dielektricitätsconstante und dem Quadrate des Brechungsexponenten würde sich somit von selbst ergeben und darthun, dass sowohl die Fortpflanzung einer elektrischen Kraft durch ein Dielektricum hindurch als auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in demselben in gleicher Weise von der Anordnung der Materie im Raume bedingt seien. Dieser Parallelismus müsste sich also auch ergeben, selbst wenn die beiden Vorgänge ihrem Wesen nach ganz differenter Natur wären.